

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-184615

(43)Date of publication of application : 28.06.2002

(51)Int.Cl.

H01F 1/053

C22C 38/00

C22C 38/54

(21)Application number : 2001-358361

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO
LTD

(22)Date of filing : 10.08.1999

(72)Inventor : NISHIUCHI TAKESHI
YOSHIMURA MASAYUKI
KIKUI FUMIAKI

(30)Priority

Priority number : 10262476

Priority date : 31.08.1998

Priority country : JP

10279507

01.10.1998

10286628

08.10.1998

JP

10303731

26.10.1998

10349915

09.12.1998

JP

JP

JP

(54) Fe-B-R PERMANENT MAGNET HAVING CORROSION-RESISTANT FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an Fe-B-R permanent magnet, which is covered with a corrosion-resistant film that contains no hexavalent chrome and is superior in adhesion with respect to the magnet, restrained from deteriorating in magnetic properties, even if it is made to stand for long hours under condition of the temperature being 80° C, and relative humidity being 90%, superior in thermal shock resistance for withstanding a heat cycle of -40° C to 85° C over a long time, and capable of stably displaying its high magnetic properties.

SOLUTION: A metal oxide film of thickness 0.01 μm to 1 μm is formed on the surface of a Fe-B-R permanent magnet through the intermediary of a metal film, where the metal oxide film is formed of metal oxide component that contains the same metal components as for the above metal film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-184615
(P2002-184615A)

(43) 公開日 平成14年6月28日 (2002.6.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 F 1/053		C 2 2 C 38/00	3 0 3 A 5 E 0 4 0
C 2 2 C 38/00	3 0 3		3 0 4
	3 0 4	38/54	
38/54		H 0 1 F 1/04	H

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-358361(P2001-358361)
 (62) 分割の表示 特願平11-226837の分割
 (22) 出願日 平成11年8月10日 (1999.8.10)

(31) 優先権主張番号 特願平10-262476
 (32) 優先日 平成10年8月31日 (1998.8.31)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-279507
 (32) 優先日 平成10年10月1日 (1998.10.1)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-286628
 (32) 優先日 平成10年10月8日 (1998.10.8)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000183417
住友特殊金属株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72) 発明者 西内 武司
大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号
住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72) 発明者 吉村 公志
大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号
住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74) 代理人 100087745
弁理士 清水 善▲廣▼ (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性皮膜を有する Fe-B-R 系永久磁石

(57) 【要約】

【課題】 磁石との密着性に優れ、温度 80℃×相対湿度 90% の高温高湿条件下に長時間放置しても磁気特性が劣化することなく、また、-40℃～85℃の温度幅での長時間にわたるヒートサイクルにも耐えうる耐熱衝撃性を有し、安定した高い磁気特性を発揮させることができ、なおかつ、皮膜中に六価クロムを含有しない耐食性皮膜を磁石表面に有する Fe-B-R 系永久磁石を提供すること。

【解決手段】 Fe-B-R 系永久磁石表面に金属皮膜を介して膜厚が 0.01 μm～1 μm の金属酸化物皮膜を有し、前記金属酸化物皮膜が前記金属皮膜の金属成分と同一の金属成分を含む金属酸化物成分からなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 $\text{Fe}-\text{B}-\text{R}$ 系永久磁石表面に金属皮膜を介して膜厚が $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の金属酸化物皮膜を有し、前記金属酸化物皮膜が前記金属皮膜の金属成分と同一の金属成分を含む金属酸化物成分からなることを特徴とする永久磁石。

【請求項 2】 金属皮膜が Al 、 Sn 、 Zn 、 Cu 、 Fe 、 Ni 、 Co 、 Ti から選ばれる少なくとも一つの金属成分からなることを特徴とする請求項 1 記載の永久磁石。

【請求項 3】 金属皮膜の膜厚が $0.01\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 記載の永久磁石。

【請求項 4】 金属酸化物皮膜が Al 酸化物、 Si 酸化物、 Zr 酸化物、 Ti 酸化物から選ばれる少なくとも一つの金属酸化物成分からなることを特徴とする請求項 1 記載の永久磁石。

【請求項 5】 金属酸化物皮膜の膜厚が $0.05\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 記載の永久磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた耐食性皮膜を有する $\text{Fe}-\text{B}-\text{R}$ 系永久磁石に関する。より詳細には、磁石との密着性に優れ、温度 $80^\circ\text{C}\times$ 相対湿度 90% の高温高湿条件下に長時間放置しても磁気特性が劣化することなく、また、 $-40^\circ\text{C}\sim 85^\circ\text{C}$ の温度幅での長時間にわたるヒートサイクルにも耐えうる耐熱衝撃性を有し、安定した高い磁気特性を発揮させることができ、なおかつ、皮膜中に六価クロムを含有しない耐食性皮膜を磁石表面に有する $\text{Fe}-\text{B}-\text{R}$ 系永久磁石に関する。

【0002】

【従来の技術】 $\text{Fe}-\text{B}-\text{Nd}$ 系永久磁石に代表される $\text{Fe}-\text{B}-\text{R}$ 系永久磁石は、 $\text{Sm}-\text{Co}$ 系永久磁石に比べて、資源的に豊富で安価な材料が用いられ、かつ、高い磁気特性を有していることから、種々の用途で実用化されている。しかしながら、 $\text{Fe}-\text{B}-\text{R}$ 系永久磁石は、反応性の高い R と Fe を含むため、大気中で酸化腐食されやすく、何の表面処理も行わずに使用した場合には、わずかな酸やアルカリや水分などの存在によって表面から腐食が進行して錆が発生し、それに伴って、磁石特性の劣化やばらつきを招く。さらに、錆が発生した磁石を磁気回路などの装置に組み込んだ場合、錆が飛散して周辺部品を汚染するおそれがある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の点に鑑み、 $\text{Fe}-\text{B}-\text{R}$ 系永久磁石の耐食性を改善するため、磁石表面に無電解めっき法や電気めっき法のような湿式めっき法によって耐食性を有する金属めっき皮膜を形成した磁石が既に提案されている（特公平 3-74012 号公報参照）。しかしながら、この方法では、めっき処理の前処

理で用いられる酸性溶液やアルカリ性溶液が磁石孔内に残留し、磁石が時間の経過とともに腐食することがある。また、該磁石は耐薬品性に劣るため、めっき処理時に磁石表面が腐食することがある。さらに、上記のように磁石表面に金属めっき皮膜を形成しても、温度 $60^\circ\text{C}\times$ 相対湿度 90% の条件下での耐食性試験を行うと、100 時間後にその磁気特性が初期値よりも 10% 以上劣化することがある。

【0004】また、 $\text{Fe}-\text{B}-\text{R}$ 系永久磁石の表面にリン酸塩皮膜やクロム酸塩皮膜などの耐酸化性化成皮膜を形成する方法も提案されているが（特公平 4-22008 号公報参照）、この方法で得られる皮膜は磁石との密着性の点では優れるものの、温度 $60^\circ\text{C}\times$ 相対湿度 90% の条件下での耐食性試験を行うと、300 時間後にその磁気特性が初期値よりも 10% 以上劣化することがある。

【0005】また、 $\text{Fe}-\text{B}-\text{R}$ 系永久磁石の耐食性を改善するために提案された、気相成長法によって Al 皮膜を形成した後、クロム酸塩処理する方法、いわゆるアルミクロメート処理方法（特公平 6-66173 号公報参照）は、磁石の耐食性を著しく改善するものである。しかしながら、この方法に用いるクロム酸塩処理は、環境上望ましくない六価クロムを用いるため、廃液処理方法が複雑であり、また、この方法によって得られる皮膜は、微量ながら六価クロムを含有するため、磁石の取り扱い時における人体に対する影響も懸念される。

【0006】一方、近年、 $\text{Fe}-\text{B}-\text{R}$ 系永久磁石の使用領域は、電子業界や家電業界にとどまらず、使用環境がより過酷な領域での適用が期待されており、それに対応して、磁石について求められる特性も、一定の条件下における優れた耐食性はもちろんのこと、温度変化に対する優れた耐熱衝撃性を有することが重要視されている。たとえば、自動車用モータなどの部品に組み込まれる磁石は、大きな温度変化に耐えうるものでなくてはならないが、この要求に応えるためには、磁石の上に形成される耐食性皮膜自体も、温度変化によってクラックや剥離を生じないものでなくてはならない。

【0007】そこで、本発明においては、磁石との密着性に優れ、温度 $80^\circ\text{C}\times$ 相対湿度 90% の高温高湿条件下に長時間放置しても磁気特性が劣化することなく、また、 $-40^\circ\text{C}\sim 85^\circ\text{C}$ の温度幅での長時間にわたるヒートサイクルにも耐えうる耐熱衝撃性を有し、安定した高い磁気特性を発揮させることができ、なおかつ、皮膜中に六価クロムを含有しない耐食性皮膜を磁石表面に有する $\text{Fe}-\text{B}-\text{R}$ 系永久磁石を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の点に鑑みて種々の検討を行う過程において、 $\text{Fe}-\text{B}-\text{R}$ 系永久磁石表面に金属皮膜を形成し、その上に人体や環

境への影響が少ない金属酸化物皮膜を形成することに着目した。Fe-B-R系永久磁石表面に金属を主成分とする下地層を形成し、下地層の表面にガラス層を形成する方法自体は、既に提案されているものである(特開平1-165105号公報参照)。特開平1-165105号公報によると、ガラス層の厚さが1 μ m未満であると均一な成膜が困難であるとされている。しかしながら、本発明者らがさらに検討を行った結果、驚くべきことに、Fe-B-R系永久磁石表面に金属皮膜を形成し、その上に該金属皮膜の成分を考慮して1 μ m以下の膜厚を有する特定の金属酸化物皮膜を形成すると、該金属酸化物皮膜は磁石上に強固に密着し、一定の条件下における耐食性についてはもちろんのこと、温度変化に対する耐熱衝撃性についても優れた効果を発揮することを知見した。

【0009】本発明は、かかる知見に基づきなされたもので、本発明の永久磁石は、請求項1記載の通り、Fe-B-R系永久磁石表面に金属皮膜を介して膜厚が0.01 μ m~1 μ mの金属酸化物皮膜を有し、前記金属酸化物皮膜が前記金属皮膜の金属成分と同一の金属成分を含む金属酸化物成分からなることを特徴とする。また、請求項2記載の永久磁石は、請求項1記載の永久磁石において、金属皮膜がAl、Sn、Zn、Cu、Fe、Ni、Co、Tiから選ばれる少なくとも一つの金属成分からなることを特徴とする。また、請求項3記載の永久磁石は、請求項1記載の永久磁石において、金属皮膜の膜厚が0.01 μ m~50 μ mであることを特徴とする。また、請求項4記載の永久磁石は、請求項1記載の永久磁石において、金属酸化物皮膜がAl酸化物、Si酸化物、Zr酸化物、Ti酸化物から選ばれる少なくとも一つの金属酸化物成分からなることを特徴とする。また、請求項5記載の永久磁石は、請求項1記載の永久磁石において、金属酸化物皮膜の膜厚が0.05 μ m~0.5 μ mであることを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明において、Fe-B-R系永久磁石表面に形成される金属皮膜の金属成分としては、たとえば、Al、Sn、Zn、Cu、Fe、Ni、Co、Tiから選ばれる少なくとも一つが挙げられる。

【0011】該金属皮膜を形成する方法は特段限定されるものではないが、磁石と金属皮膜が酸化腐食されやすいことに配慮して、気相成長法によることが望ましい。気相成長法としては、真空蒸着法、イオンスパッタリング法、イオンプレーティング法などの公知の方法が挙げられ、金属被膜の形成は、各方法における一般的な条件にて行えばよいが、形成される金属皮膜の緻密性、膜厚の均一性、皮膜形成速度などの観点からは真空蒸着法やイオンプレーティング法を採用することが望ましい。なお、皮膜形成前に磁石表面に対し、洗浄、脱脂、スパッタリングなどの公知の清浄化処理を施してもよいことは

言うまでもない。金属皮膜形成時における磁石の温度は200℃~500℃に設定することが望ましい。200℃未満では磁石表面に対して優れた密着性を有する皮膜が形成されないおそれがあり、500℃を越えると、皮膜形成後の冷却過程で皮膜に亀裂が発生し、皮膜が磁石から剥離するおそれがあるからである。

【0012】上記の方法によって形成する金属皮膜の膜厚は、0.01 μ m未満であると優れた耐食性を発揮できないおそれがあり、50 μ mを越えると製造コストの上昇を招くおそれがあるだけでなく、磁石の有効体積が小さくなるおそれがあるので、0.01 μ m~50 μ mが望ましく、0.05 μ m~25 μ mがより望ましい。

【0013】なお、上記の方法によって磁石表面に金属皮膜を形成した後、熱処理することによって、磁石表面と金属皮膜との密着性を高めることもできる。熱処理はこの段階で行ってもよいが、後述する金属酸化物皮膜を形成するための熱処理によっても同様の効果を得ることができる。熱処理の温度は、500℃を越えると、磁石の磁気特性の劣化を招くおそれや、金属皮膜が溶解してしまうおそれがあるので、500℃以下で行うことが望ましい。

【0014】金属酸化物皮膜を形成する方法は特段限定されるものではないが、金属酸化物皮膜の原料となる金属化合物の加水分解反応と重合反応によって得られるゾル液を塗布し、熱処理して金属酸化物皮膜を形成するゾルゲル成膜法によることが、金属酸化物皮膜を簡易にしかも安全に形成することができる点において望ましい。

【0015】金属酸化物皮膜は、該皮膜がその表面に形成される金属皮膜の金属成分と同一の金属成分を含む金属酸化物成分からなる。金属酸化物皮膜は、単一の金属酸化物成分からなる皮膜であってもよいし、複数の金属酸化物成分からなる複合皮膜であってもよい。金属酸化物成分としては、たとえば、Al酸化物、Si酸化物、Zr酸化物、Ti酸化物から選ばれる少なくとも一つの金属酸化物成分が挙げられる。

【0016】単一の金属酸化物成分からなる皮膜のうち、Si酸化物皮膜(SiO_x皮膜：0<x≤2)は、皮膜を形成するためのゾル液が他の金属酸化物皮膜を形成するためのゾル液に比べて安定である点や、他の金属酸化物成分からなる皮膜を形成する場合に比べて低温で形成できるので、磁石の磁気特性に対する影響を少なくすることができる点において都合がよい。Zr酸化物皮膜(ZrO_x皮膜：0<x≤2)は耐食性に加えて耐アルカリ性にも優れている点において都合がよい。下地層となる金属皮膜の金属成分と同一の金属成分を含む金属酸化物皮膜とすることにより(たとえば、Al皮膜の上にAl₂O₃皮膜(Al₂O₃皮膜：0<x≤3)を形成した場合)、金属皮膜と金属酸化物皮膜との界面での密着性をより強固なものにすることが可能となる。複数

の金属酸化物成分からなる複合皮膜としては、 $\text{Si}-\text{Al}$ 複合酸化物皮膜 ($\text{SiO}_x \cdot \text{Al}_2\text{O}_y$ 皮膜: $0 < x \leq 2 \cdot 0 < y \leq 3$) や、 $\text{Si}-\text{Zr}$ 複合酸化物皮膜 ($\text{SiO}_x \cdot \text{ZrO}_y$ 皮膜: $0 < x \leq 2 \cdot 0 < y \leq 2$) や、 $\text{Si}-\text{Ti}$ 複合酸化物皮膜 ($\text{SiO}_x \cdot \text{TiO}_y$ 皮膜: $0 < x \leq 2 \cdot 0 < y \leq 2$) などが挙げられる。 Si 酸化物成分を含む複合皮膜は、ゾル液が比較的安定である点や、比較的低温で形成できるので、磁石の磁気特性に対する影響を少なくすることができる点において都合がよい。 Zr 酸化物成分を含む複合皮膜は、耐アルカリ性にも優れている点において都合がよい。下地層となる金属皮膜の金属成分と同一の金属成分を含む複合皮膜とすることにより (たとえば、 Al 皮膜の上に $\text{Si}-\text{Al}$ 複合酸化物皮膜を形成した場合や Ti 皮膜の上に $\text{Si}-\text{Ti}$ 複合酸化物皮膜を形成した場合)、金属皮膜と複合皮膜との界面での密着性をより強固なものにすることが可能となる。

【0017】ゾルーゲル成膜法に用いるゾル液は、金属酸化物皮膜の構成源となる金属化合物、触媒、安定化剤、水などを有機溶媒中で調整し、金属化合物の加水分解反応や重合反応などによって得られるコロイドが分散した溶液である。

【0018】金属酸化物皮膜の構成源となる金属化合物としては、金属のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドなどのアルコキシド (一部のアルコキシル基がメチル基やエチル基などのアルキル基やフェニル基などで置換されたものであってもよい)、金属のシュウ酸塩、酢酸塩、オクチル酸塩、ステアリン酸塩などのカルボン酸塩、金属とアセチルアセトナートなどのキレート化合物、さらには金属の硝酸塩や塩化物に代表される無機塩などを用いることができる。ゾル液の安定性やコストなどを考慮すると、たとえば、 Al 酸化物皮膜を形成する際に用いられる Al 化合物や Zr 酸化物皮膜を形成する際に用いられる Zr 化合物の場合は、 Al や Zr のプロポキシドやブトキシドなど炭素数が 3~4 のアルコキシル基を有するアルコキシド、金属の酢酸塩やオクチル酸塩などのカルボン酸塩を用いることが望ましい。 Si 酸化物皮膜を形成する際に用いられる Si 化合物の場合は、 Si のメトキシド、エトキシド、プロポキシドなど炭素数が 1~3 のアルコキシル基を有するアルコキシドを用いることが望ましい。 Ti 酸化物皮膜を形成する際に用いられる Ti 化合物の場合は、 Ti のエトキシド、プロポキシド、ブトキシドなど炭素数が 2~4 のアルコキシル基を有するアルコキシドを用いることが望ましい。

【0019】複合酸化物皮膜を形成する際には、複数の金属化合物を混合して用いることができる他、金属複合アルコキシドなどの金属複合化合物を単独で、また、金属化合物と混合して用いることもできる。たとえば、 $\text{Si}-\text{Al}$ 複合酸化物皮膜を形成する際には、 $\text{Si}-\text{O}-$

Al 結合を有し、炭素数が 1~4 のアルコキシル基 (一部のアルコキシル基がメチル基やエチル基などのアルキル基やフェニル基などで置換されたものであってもよい) を有する $\text{Si}-\text{Al}$ 複合アルコキシドなどの $\text{Si}-\text{Al}$ 複合化合物を用いることができる。このような化合物としては、具体的には、 $(\text{H}_3\text{CO})_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-(\text{OCH}_3)_2$ や、 $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ などが挙げられる。

【0020】複数の金属化合物を用いて複合酸化物皮膜を形成する場合における各金属化合物の混合割合は特段限定されるものではなく、所望する複合酸化物皮膜の成分割合に応じて決定すればよい。たとえば、 Al 皮膜の上に、 $\text{Si}-\text{Al}$ 複合酸化物皮膜を形成する場合、 $\text{Si}-\text{Al}$ 複合酸化物皮膜中に含まれる Si と Al の合計モル数に対する Al のモル数 ($\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$) が 0.001 以上 (モル比) になるように、 Si 化合物と Al 化合物を混合して用いたり、 Si 化合物と $\text{Si}-\text{Al}$ 複合化合物を混合して用いたりすることが望ましい。このような混合割合にすることによって、 Si 酸化物皮膜における優れた特性 (ゾル液が比較的安定であることや、比較的低温で皮膜を形成することができること) を維持しつつ、 Al 皮膜との界面での反応性を向上することができる。なお、後述する、金属皮膜表面にゾル液を塗布した後の熱処理を 150°C 以下で行う場合は、上記のモル比は 0.5 以下が望ましく、 100°C 以下で行う場合は、上記のモル比は 0.2 以下が望ましい。 Al の混合割合が増加するほど、熱処理温度を高くする必要があるからである。

【0021】ゾル液に対する金属化合物の配合割合は、0.1wt%~20wt% (金属酸化物換算 (たとえば、 Si 化合物の場合は SiO_2 換算、 Si 化合物+ Al 化合物の場合は $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ 換算)) の範囲が望ましい。配合割合が 0.1wt% 未満では十分な膜厚の皮膜を得るためには過度の回数の成膜工程を必要とするおそれがあるからである。また、20wt% を超えればゾル液の粘性が高くなることによって皮膜の形成が困難になるおそれがあるからである。

【0022】触媒としては、酢酸、硝酸、塩酸などの酸を単独で、または混合して用いることができる。適正添加量は調製するゾル液の水素イオン濃度で規定され、ゾル液が pH 2~5 になるように添加することが望ましい。pH が 2 未満や 5 を超えると、皮膜形成に適したゾル液を調製するに際しての加水分解反応や重合反応などを制御できないおそれがあるからである。

【0023】ゾル液を安定化させるために必要に応じて使用される安定化剤は、使用する金属化合物の化学的安定性に応じて適宜選択されるものであるが、アセチルアセトンをはじめとする β -ジケトン、アセト酢酸エチルをはじめとする β -ケト酸エステルなど、金属とキレート形成するような化合物が望ましい。安定化剤の配合

量は、たとえば、 β -ジケトンを用いる場合、モル比（安定化剤／金属化合物）で2以下が望ましい。モル比が2を越えると、ゾル液調製時の加水分解反応や重合反応などを阻害するおそれがあるからである。

【0024】ゾル液中に含まれる水の供給は、直接供給であっても、たとえば、溶媒にアルコールを用いた場合にカルボン酸とのエステル化反応で生成する水を利用するといったような化学反応を用いた間接的な供給であっても、大気中の水蒸気を利用するといった方法であってもよい。水をゾル液中に直接、または間接的に供給する場合の水／金属化合物のモル比は100以下が望ましい。モル比が100を超えるとゾル液の安定性に影響を及ぼすおそれがあるからである。

【0025】有機溶媒は、ゾル液の成分となる金属化合物、触媒、安定化剤、水をすべて均一に溶解し、かつ得られたコロイドを均一分散させるものであれば限定されるものではなく、たとえば、エタノールに代表される低級アルコール、エチレングリコールモノアルキルエーテルに代表される炭化水素エーテルアルコール、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテートに代表される炭化水素エーテルアルコールの酢酸エステル、酢酸エチルに代表される低級アルコールの酢酸エステル、アセトンに代表されるケトンなどが使用できるが、処理時の安全性やコストの点から、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどの低級アルコールを単独で、または混合して用いることが望ましい。

【0026】ゾル液の粘度は、ゾル液に含まれる各種成分の組み合わせにもよるが、一般的に20cP未満とすることが望ましい。20cPを超えると、均一な皮膜形成が困難になり、熱処理時にクラックが発生するおそれがあるためである。

【0027】なお、ゾル液の調整時間や調整温度は、ゾル液に含まれる各種成分の組み合わせによるが、通常、調整時間は1分～72時間、調整温度は0℃～100℃である。

【0028】ゾル液の金属皮膜表面への塗布方法としては、ディップコーティング法、スプレー法、スピスコート法などを用いることができる。

【0029】金属皮膜表面にゾル液を塗布した後、熱処理を行う。該処理の温度は少なくとも有機溶媒を蒸発させるだけの温度が必要であり、たとえば、有機溶媒としてエタノールを用いた場合には、その沸点である80℃が必要である。一方、焼結磁石の場合、熱処理温度が500℃を越えると、磁石の磁気特性の劣化を招くおそれや、金属皮膜が溶解してしまうおそれがある。したがって、熱処理温度は80℃～500℃が望ましいが、熱処理後の冷却時におけるクラックの発生を極力防止するという観点からは80℃～250℃がより望ましい。また、ボンド磁石の場合、熱処理の温度条件は使用する樹脂の耐熱温度を考慮して設定しなければならない。たと

えば、エポキシ系樹脂やポリアミド系樹脂を用いたボンド磁石の場合、熱処理温度は、これらの樹脂の耐熱温度を考慮して、80℃～200℃とすることが望ましい。なお、通常、熱処理時間は1分～1時間である。

【0030】上記の方法によれば、耐食性に優れた非晶質を主体とする金属酸化物皮膜を得ることができる。なお、たとえば、Si-Al複合酸化物皮膜の場合、その構造は、Si成分が豊富な皮膜の場合、Si-O-Si結合とSi-O-Al結合を多く含み、Al成分が豊富な場合、Al-O-Al結合とSi-O-Al結合を多く含む。皮膜中の両成分の存在割合は、上記の金属化合物の混合割合によって決定される。

【0031】また、上記の方法によれば、金属酸化物皮膜は金属化合物や安定化剤に起因するCを含有する。Cを含有することによって、耐食性に優れた非晶質を主体とする金属酸化物皮膜が得られやすくなるが、その含量は50ppm～1000ppm (wt/wt)であることが望ましい。Cの含量が50ppm未満では皮膜にクラックが生成することがあり、Cの含量が1000ppmを越えると皮膜の緻密化が十分に起こらないおそれがあるからである。

【0032】上記の方法によって形成する金属酸化物皮膜は、膜厚が0.01μm未満であると一定の条件下における優れた耐食性を発揮できないおそれがあり、膜厚が1μmを越えると温度変化によってクラックや剥離が発生し、優れた耐熱衝撃性を発揮できないおそれがあるので、0.01μm～1μmの範囲の膜厚を有するものとするが、一定の条件下における優れた耐食性と温度変化に対する優れた耐熱衝撃性をともに発揮させるためには、金属酸化物皮膜の膜厚は0.05μm～0.5μmであることが望ましい。なお、必要に応じて、金属皮膜表面へのゾル液の塗布、それに続く熱処理を複数回繰り返して行ってもよいことはいうまでもない。

【0033】金属皮膜の上に金属酸化物皮膜を形成する前工程として、ショットピーニング（硬質粒子を衝突させることによって表面を改質する方法）を行ってもよい。ショットピーニングを行うことによって、金属皮膜の平滑化を行い、薄膜でも優れた耐食性を有する金属酸化物皮膜を形成しやすくなることができる。ショットピーニングに用いる粉末としては、形成した金属皮膜の硬度と同等以上の硬度のものが望ましく、たとえば、スチールボールやガラスビーズなどのようなモース硬度が3以上の球状硬質粉末が挙げられる。該粉末の平均粒度が30μm未満では金属皮膜に対する押圧力が小さくて処理に時間を要する。一方、3000μmを越えると表面粗度が荒くなりすぎて仕上がり面が不均一となるおそれがある。したがって、該粉末の平均粒径は30μm～3000μmが望ましく、40μm～2000μmがより望ましい。ショットピーニングにおける噴射圧は1.0kg/cm²～5.0kg/cm²が望ましい。噴射圧

が 1.0 kg/cm^2 未満では金属皮膜に対する押圧力が小さくて処理に時間を要し、噴射圧が 5.0 kg/cm^2 を越えると金属皮膜に対する押圧力が不均一になって表面粗度の悪化を招くおそれがあるからである。ショットピーニングにおける噴射時間は1分～1時間が望ましい。噴射時間が1分未満では全表面に対して均一な処理ができないおそれがあり、1時間を越えると表面粗度の悪化を招くおそれがあるからである。

【0034】本発明において用いられる Fe-B-R 系永久磁石における希土類元素 (R) は、Nd、Pr、Dy、Ho、Tb、Sm のうち少なくとも1種、あるいはさらに、La、Ce、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu、Y のうち少なくとも1種を含むものが望ましい。また、通常は R のうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物 (ミッシュメタルやジジムなど) を入手上の便宜などの理由によって用いることもできる。Fe-B-R 系永久磁石における R の含量は、10原子%未満では結晶構造が $\alpha\text{-Fe}$ と同一構造の立方晶組織となるため、高磁気特性、特に高い保磁力 (iH_c) が得られず、一方、30原子%を超えると R リッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度 (B_r) が低下して優れた特性の永久磁石が得られないので、R の含量は組成の10原子%～30原子%であることが望ましい。

【0035】Fe の含量は、65原子%未満では B_r が低下し、80原子%を超えると高い iH_c が得られないので、65原子%～80原子%の含有が望ましい。また、Fe の一部を Co で置換することによって、得られる磁石の磁気特性を損なうことなく温度特性を改善することができるが、Co 置換量が Fe の20%を超えると、磁気特性が劣化するので望ましくない。Co 置換量が5原子%～15原子%の場合、 B_r は置換しない場合に比較して増加するため、高磁束密度を得るのに望ましい。

【0036】B の含量は、2原子%未満では菱面体構造が主相となり、高い iH_c は得られず、28原子%を超えると B リッチな非磁性相が多くなり、 B_r が低下して優れた特性の永久磁石が得られないので、2原子%～28原子%の含有が望ましい。また、磁石の製造性の改善や低価格化のために、2.0wt%以下のP、2.0wt%以下のSのうち、少なくとも1種、合計量で2.0wt%以下を含有していてもよい。さらに、B の一部を30wt%以下のCで置換することによって、磁石の耐食性を改善することができる。

【0037】さらに、Al、Ti、V、Cr、Mn、Bi、Nb、Ta、Mo、W、Sb、Ge、Sn、Zr、Ni、Si、Zn、Hf、Ga のうち少なくとも1種の添加は、保磁力や減磁曲線の角型性の改善、製造性の改善、低価格化に効果がある。なお、その添加量は、最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ を 20 MGOe 以上とするためには、 B_r が少なくとも 9 kG 以上必要となるの

で、該条件を満たす範囲で添加することが望ましい。なお、Fe-B-R 系永久磁石には、R、Fe、B 以外に工業的生産上 unavoidable な不純物を含有するものでも差し支えない。

【0038】また、本発明において用いられる Fe-B-R 系永久磁石は、平均結晶粒径が $1 \mu\text{m} \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲にある正方晶系の結晶構造を有する化合物を主相とし、体積比で1%～50%の非磁性相 (酸化物相を除く) を含むことを特徴とする。該磁石は、 $iH_c \geq 1 \text{ kOe}$ 、 $B_r > 4 \text{ kG}$ 、 $(BH)_{\max} \geq 10 \text{ MGOe}$ を示し、 $(BH)_{\max}$ の最大値は 25 MGOe 以上に達する。

【0039】なお、本発明の金属酸化物皮膜の上に、更に別の皮膜を積層形成してもよい。このような構成を採用することによって、金属酸化物皮膜の特性を増強・補完したり、さらなる機能性を付与したりすることができる。

【0040】

【実施例】たとえば、米国特許4770723号公報に記載されているようにして、公知の鋳造インゴットを粉砕し、微粉砕後に成形、焼結、熱処理、表面加工を行うことによって得られた $17\text{Nd}-1\text{Pr}-75\text{Fe}-7\text{B}$ 組成の $23\text{mm} \times 10\text{mm} \times 6\text{mm}$ 寸法の焼結磁石 (以下「磁石体試験片」と称する) を用いて以下の実験を行った。以下の実験において、金属皮膜の膜厚は蛍光X線膜厚計を用いて測定した。金属酸化物皮膜の膜厚は破断面の電子顕微鏡観察により測定した。金属酸化物皮膜中のC量はグロー放電質量分析装置を用いて測定した。金属酸化物皮膜の構造はX線回折装置を用いて解析した。なお、本発明は Fe-B-R 系焼結磁石への適用に限られるものではなく、Fe-B-R 系ボンド磁石に対しても適用できるものである。

【0041】実験例1：磁石体試験片に対し、真空容器内を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下に真空排気し、Ar ガス圧 10 Pa 、バイアス電圧 -400 V の条件下、35分間、スパッタリングを行い、磁石表面を清浄した。Ar ガス圧 0.2 Pa 、バイアス電圧 -50 V 、磁石温度 250°C の条件下、ターゲットとして金属Alを用い、10分間、アークイオンプレーティングを行い、磁石表面にAl皮膜を形成し、放冷した。得られたAl皮膜の膜厚は $0.5 \mu\text{m}$ であった。ゾル液を、表1に示すAl化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表2に示す組成、粘度およびpHで調整し、ディップコーティング法にて、表3に示す引き上げ速度でAl皮膜を有する磁石に塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上にAl酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜 (Al_2O_x 皮膜: $0 < x \leq 3$) の膜厚は $0.3 \mu\text{m}$ であった。皮膜中のC量は 350 ppm であった。皮膜の構造は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Al酸化物皮膜を有する磁石を、温度 80

℃×相対湿度 90% の高温高湿条件下にて 300 時間放置し、耐食性加速試験を行った。試験前後の磁気特性ならびに試験後の外観変化状況を表 4 に示す。結果として、得られた磁石は、高温高湿条件下に長時間放置しても、磁気特性、外観ともにほとんど劣化することなく、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0042】実験例 2：実験例 1 と同一条件で磁石体試験片を清浄した後、Ar ガス圧 1 Pa、電圧 1.5 kV の条件下、コーティング材料として Al ワイヤーを用い、Al ワイヤーを加熱して蒸発させ、イオン化し、1 分間、イオンプレーティング法にて、磁石表面に Al 皮膜を形成し、放冷した。得られた Al 皮膜の膜厚は 0.9 μm であった。ゾル液を、表 1 に示す Al 化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表 2 に示す組成、粘度および pH で調整し、ディップコーティング法にて、表 3 に示す引き上げ速度で Al 皮膜を有する磁石に塗布し、熱処理を行って Al 皮膜の上に Al 酸化物皮膜を形成した。得られた Al 酸化物皮膜 (Al₂O_x 皮膜：0 < x ≤ 3) の膜厚は 0.1 μm であった。皮膜中の C 量は 120 ppm であった。皮膜の構造は部分的に結晶質のものが存在するが、主体は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al 皮膜を介して、Al 酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例 1 と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表 4 に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。また、別の実験として、変性アクリレート系接着剤 (製品番号・ハードロック G-55：電気化学工業社製) を用いて、得られた磁石を鋳鉄製の治具に接着し、24 時間放置後にアムスラー試験機にて圧縮せん断試験を行い、得られた磁石のせん断接着強度を測定したところ、341 kg 重/cm² という優れた値を示した。

【0043】実験例 3：実験例 1 と同一条件で磁石体試験片を清浄した後、2.5 時間、アーキイオンプレーティングを行い、磁石表面に Al 皮膜を形成し、放冷した。得られた Al 皮膜の膜厚は 5 μm であった。ゾル液を、表 1 に示す Al 化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表 2 に示す組成、粘度および pH で調整し、ディップコーティング法にて、表 3 に示す引き上げ速度で Al 皮膜を有する磁石に塗布し、熱処理を行って Al 皮膜の上に Al 酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜 (Al₂O_x 皮膜：0 < x ≤ 3) の膜厚は 0.3 μm であった。皮膜中の C 量は 350 ppm であった。皮膜の構造は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al 皮膜を介して、Al 酸化物皮膜を有する磁石を、温度 80℃×相対湿度 90% の高温高

湿条件下にて 1000 時間放置し、耐食性加速試験を行った。試験前後の磁気特性ならびに試験後の外観変化状況を表 5 に示す。結果として、得られた磁石は、高温高湿条件下に長時間放置しても、磁気特性、外観ともにほとんど劣化することなく、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0044】実験例 4：実験例 2 と同一条件で 7 分間、イオンプレーティング法にて、磁石表面に Al 皮膜を形成し、放冷した。得られた Al 皮膜の膜厚は 7 μm であった。その後、N₂ ガスからなる加圧気体とともに、平均粒径 120 μm、モース硬度 6 の球状ガラスビーズ粉末を、噴射圧 1.5 kg/cm² にて 5 分間、Al 皮膜表面に対して噴射して、ショットピーニングを施した。ゾル液を、表 1 に示す Al 化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表 2 に示す組成、粘度および pH で調整し、ディップコーティング法にて、表 3 に示す引き上げ速度で Al 皮膜を有する磁石に塗布し、熱処理を行って Al 皮膜の上に Al 酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜 (Al₂O_x 皮膜：0 < x ≤ 3) の膜厚は 0.1 μm であった。皮膜中の C 量は 120 ppm であった。皮膜の構造は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al 皮膜を介して、Al 酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例 3 と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表 5 に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。また、別の実験として、実験例 2 と同一条件の圧縮せん断試験を行い、得られた磁石のせん断接着強度を測定したところ、336 kg 重/cm² という優れた値を示した。

【0045】実験例 5：実験例 2 と同一条件で 10 分間、イオンプレーティング法にて、磁石表面に Al 皮膜を形成し、放冷した。得られた Al 皮膜の膜厚は 10 μm であった。ゾル液を、表 1 に示す Al 化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表 2 に示す組成、粘度および pH で調整し、ディップコーティング法にて、表 3 に示す引き上げ速度で Al 皮膜を有する磁石に塗布し、熱処理を行って Al 皮膜の上に Al 酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜 (Al₂O_x 皮膜：0 < x ≤ 3) の膜厚は 1 μm であった。皮膜中の C 量は 500 ppm であった。皮膜の構造は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al 皮膜を介して、Al 酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例 3 と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表 5 に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0046】

【表 1】

13

14

	Al化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実験例1	アルミニウムイソプロポキシド	硝酸	アセチルアセトン	エタノール
実験例2	アルミニウムブトキシド	硝酸+酢酸	アセト酢酸エチル	エタノール+IPA
実験例3	アルミニウムイソプロポキシド	硝酸	アセチルアセトン	エタノール
実験例4	アルミニウムブトキシド	硝酸+酢酸	アセト酢酸エチル	エタノール+IPA
実験例5	アルミニウムブトキシド	塩酸	なし	2-メトキシエタノール

IPA: イソプロピルアルコール

【0047】

【表2】

	Al化合物の配合割合(wt%, Al ₂ O ₃ 換算)	モル比			粘度(cP)	pH
		触媒/Al化合物	安定化剤/Al化合物	水/Al化合物		
実験例1	8	0.001	1.5	5	3.6	3.1
実験例2	5	0.01(硝酸)2(酢酸)	1	1	2.3	3.9
実験例3	8	0.001	1.5	5	3.6	3.1
実験例4	5	0.01(硝酸)2(酢酸)	1	1	2.3	3.9
実験例5	1	0.005	0	0(注1)	2.0	2.4

(注1) 大気中水蒸気利用

【0048】

【表3】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理	備考
実験例1	5	200℃×20min	
実験例2	5	350℃×20min	
実験例3	5	200℃×20min	
実験例4	5	350℃×20min	
実験例5	5	200℃×10min	(引き上げ→熱処理)5回繰り返し

【0049】

【表4】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(kG)	iHα(kOe)	(BH) _{max} (MGoe)	Br(kG)	iHα(kOe)	(BH) _{max} (MGoe)	
実験例1	11.3	16.6	30.4	11.2	16.4	29.7	変化無し
実験例2	11.3	16.6	30.5	11.3	16.5	29.8	変化無し
比較例1	11.3	16.7	30.5	10.4	15.6	27.3	局部発錆
比較例2	11.4	16.6	30.6	10.0	15.2	26.5	全面激しく発錆

【0050】

【表5】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(kG)	iHα(kOe)	(BH) _{max} (MGoe)	Br(kG)	iHα(kOe)	(BH) _{max} (MGoe)	
実験例3	11.4	16.7	30.6	11.1	16.3	29.6	変化無し
実験例4	11.3	16.6	30.5	11.3	16.5	29.9	変化無し
実験例5	11.4	16.6	30.6	11.4	16.5	30.0	変化無し
比較例3	11.4	16.7	30.6	10.3	15.3	27.5	局部発錆
比較例4	11.4	16.6	30.5	10.8	16.0	28.6	一部Ni皮膜剥離

【0051】比較例1: 磁石体試験片を脱脂、酸洗後、亜鉛4.6g/l、リン酸塩17.8g/lからなる浴温70℃の処理液に浸漬し、磁石表面に膜厚1μmのリン酸塩皮膜を形成した。得られた磁石に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表4に示す。結果として、得られた磁石は、磁気特性の劣化と発錆を招いた。

【0052】比較例2: 磁石体試験片に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表4に示す。結果として、磁石体試験片は、磁気特性の劣化と発錆を招いた。

【0053】比較例3: 実験例4でショットピーニングを施した磁石表面にAl皮膜を有する磁石に対して、実験例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表5に示す。結果として、得られた磁石は、磁気特性の劣化と発錆を招いた。

【0054】比較例4: 実験例4でショットピーニング

を施した磁石表面にAl皮膜を有する磁石を洗浄した後、水酸化ナトリウム300g/l、酸化亜鉛40g/l、塩化第二鉄1g/l、ロッセル塩30g/l、浴温23℃の処理液に浸漬し、Al皮膜表面をZnに置換した。さらに、硫酸ニッケル240g/l、塩化ニッケル48g/l、炭酸ニッケル適量(pH調整)、ほう酸30g/lからなる浴温55℃、pH4.2のめっき液を用い、電流密度1.8A/dm²の条件にて電気めっきを行い、表面がZnに置換されたAl皮膜の上に膜厚が0.9μmのNi皮膜を形成した。得られた磁石に対して、実験例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表5に示す。結果として、得られた磁石は、磁気特性の劣化を招き、Ni皮膜の一部が剥離した。

【0055】実験例6: 実験例1で得られた、磁石表面に0.5μmのAl皮膜を有する磁石に対し、表6に示すSi化合物、Al化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表7に示す組成、粘度およびp

Hのゾル液を調整し、ディップコーティング法にて、表8に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上にSi-Al複合酸化皮膜を形成した。得られた皮膜(SiO_x・Al₂O_y皮膜: 0 < x ≤ 2・0 < y ≤ 3)の膜厚、皮膜中のC量、皮膜の構造について表9に示す。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Si-Al複合酸化皮膜を有する磁石に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表10に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。また、別の実験として、実験例2と同一条件の圧縮せん断試験を行い、得られた磁石のせん断接着強度を測定したところ、322kg重/cm²という優れた値を示した。

【0056】実験例7: 実験例2で得られた、磁石表面に0.9μmのAl皮膜を有する磁石に対し、表6に示すSi化合物、Al化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表7に示す組成、粘度およびpHのゾル液を調整し、ディップコーティング法にて、表8に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上にSi-Al複合酸化皮膜を形成した。得られた皮膜(SiO_x・Al₂O_y皮膜: 0 < x ≤ 2・0 < y ≤ 3)の膜厚、皮膜中のC量、皮膜の構造について表9に示す。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Si-Al複合酸化皮膜を有する磁石に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表10に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。また、別の実験として、実験例2と同一条件の圧縮せん断試験を行い、得られた磁石のせん断接着強度を測定したところ、332kg重/cm²という優れた値を示した。

【0057】実験例8: 実験例3で得られた、磁石表面に5μmのAl皮膜を有する磁石に対し、表6に示すSi化合物、Al化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表7に示す組成、粘度およびpHのゾル液を調整し、ディップコーティング法にて、表8に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上にSi-Al複合酸化皮膜を形成した。得られた皮膜(SiO_x・Al₂O_y皮膜: 0 < x ≤ 2・0 < y ≤ 3)の膜厚、皮膜中のC量、皮膜の構造について表9に示す。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Si-Al複合酸化皮膜を有する磁石に対して、実験例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。そ

の結果を表11に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。また、別の実験として、実験例2と同一条件の圧縮せん断試験を行い、得られた磁石のせん断接着強度を測定したところ、322kg重/cm²という優れた値を示した。

【0058】実験例9: 実験例4で得られた、磁石表面に7μmのAl皮膜を有する磁石に対し、表6に示すSi化合物、Al化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表7に示す組成、粘度およびpHのゾル液を調整し、ディップコーティング法にて、表8に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上にSi-Al複合酸化皮膜を形成した。得られた皮膜(SiO_x・Al₂O_y皮膜: 0 < x ≤ 2・0 < y ≤ 3)の膜厚、皮膜中のC量、皮膜の構造について表9に示す。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Si-Al複合酸化皮膜を有する磁石に対して、実験例3同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表11に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。また、別の実験として、実験例2と同一条件の圧縮せん断試験を行い、得られた磁石のせん断接着強度を測定したところ、319kg重/cm²という優れた値を示した。

【0059】実験例10: 実験例5で得られた、磁石表面に10μmのAl皮膜を有する磁石に対し、表6に示すSi化合物、Al化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表7に示す組成、粘度およびpHのゾル液を調整し、ディップコーティング法にて、表8に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上にSi-Al複合酸化皮膜を形成した。得られた皮膜(SiO_x・Al₂O_y皮膜: 0 < x ≤ 2・0 < y ≤ 3)の膜厚、皮膜中のC量、皮膜の構造について表9に示す。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Si-Al複合酸化皮膜を有する磁石に対して、実験例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表11に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。また、別の実験として、実験例2と同一条件の圧縮せん断試験を行い、得られた磁石のせん断接着強度を測定したところ、329kg重/cm²という優れた値を示した。

【0060】

【表6】

	Si化合物	Al化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実験例6	テトラメトキシシラン	アルミニウムイソプロポキシド	硝酸	なし	エタノール
実験例7	テトラエトキシシラン	アルミニウムブトキシド	酢酸	なし	エタノール+IPA
実験例8	テトラメトキシシラン	アルミニウムイソプロポキシド	硝酸	なし	エタノール
実験例9	テトラエトキシシラン	アルミニウムブトキシド	酢酸	なし	エタノール+IPA
実験例10	ジメチルジエトキシシラン	Si-Al複合アルコキシド(注1)	塩酸	なし	エタノール

(注1) (H₃C₂O)₂SiOAl(OC₂H₅)₂で表される化合物
IPA: イソプロピルアルコール

【0061】

【表7】

	金属化合物の配合割合 (wt%, SiO ₂ +Al ₂ O ₃ 換算)	モル比			粘度 (cP)	pH
		Al/Si+Al	触媒/金属化合物	水/金属化合物		
実験例6	10	0.05	0.001	1	1.8	3.1
実験例7	5	0.1	2	5	1.5	4.1
実験例8	10	0.05	0.001	1	1.8	3.1
実験例9	5	0.1	2	5	1.5	4.1
実験例10	1	0.2	0.005	10	1.7	2.6

【0062】

【表8】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理	備考
実験例6	5	100°C×20min	
実験例7	5	100°C×20min	
実験例8	5	100°C×20min	
実験例9	5	200°C×20min	
実験例10	5	100°C×10min	(引き上げ→熱処理)5回繰り返し

【0063】

【表9】

	膜厚(μm)	皮膜中C量(ppm)	皮膜構造
実験例6	0.2	320	非晶質
実験例7	0.07	210	非晶質
実験例8	0.2	320	非晶質
実験例9	0.07	190	非晶質
実験例10	0.9	450	非晶質

【0064】

【表10】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(kG)	iHα(kOe)	(BH) _{max} (MGOe)	Br(kG)	iHα(kOe)	(BH) _{max} (MGOe)	
実験例6	11.3	18.5	30.4	11.3	18.4	29.8	変化無し
実験例7	11.4	18.6	30.5	11.3	18.5	29.9	変化無し

【0065】

【表11】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(kG)	iHα(kOe)	(BH) _{max} (MGOe)	Br(kG)	iHα(kOe)	(BH) _{max} (MGOe)	
実験例8	11.4	18.5	30.5	11.4	18.4	29.9	変化無し
実験例9	11.3	18.5	30.4	11.3	18.4	29.8	変化無し
実験例10	11.4	18.6	30.6	11.4	18.3	29.7	変化無し

【0066】実験例11：実験例1と同一条件で磁石体試験片を洗浄した後、Arガス圧0.1Pa、バイアス電圧-80V、磁石温度400°Cの条件下、ターゲットとして金属Tiを用い、3時間、アークイオンプレーティングを行い、磁石表面にTi皮膜を形成し、放冷した。得られたTi皮膜の膜厚は5μmであった。ゾル液を、表12に示すTi化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表13に示す組成、粘度およびpHで調整し、ディップコーティング法にて、表14に示す引き上げ速度でTi皮膜を有する磁石に塗布し、熱処理を行ってTi皮膜の上にTi酸化物皮膜を形成し*

*た。得られた皮膜(TiO₂皮膜：0<x≤2)の膜厚は0.1μmであった。皮膜中のC量は140ppmであった。皮膜の構造は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Ti皮膜を介して、Ti酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表15に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0067】

【表12】

	金属化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実験例11	チタニウムブトキシド	塩酸	アセチルアセトン	エタノール+IPA

(IPA：イソプロピルアルコール)

【0068】

【表13】

	金属化合物の 配合割合(wt%)	モル比			粘度 (cP)	pH
		触媒/金属化合物	安定化剤/金属化合物	水/金属化合物		
実験例11	5(注1)	0.005	1.5	3	1.8	2.6

(注1)TiO₂換算

【0069】

50 【表14】

19

20

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理	備考
実施例 11	10	350℃×20min	

【0070】

【表 15】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(kG)	Hc(kOe)	(BH)max(MGOe)	Br(kG)	Hc(kOe)	(BH)max(MGOe)	
実施例 11	11.3	16.6	30.5	11.2	16.4	29.8	変化無し

【0071】

【発明の効果】本発明の、Fe-B-R系永久磁石表面に金属皮膜を介して膜厚が0.01μm~1μmの金属酸化物皮膜を有し、前記金属酸化物皮膜が前記金属皮膜の金属成分と同一の金属成分を含む金属酸化物成分からなる永久磁石は、実施例に示したように、温度80℃×

相対湿度90%の高温高湿条件下にて長時間放置しても、磁気特性、外観ともにほとんど劣化することがない。また、-40℃~85℃の温度幅での長時間にわたるヒートサイクルにも耐えうる優れた耐熱衝撃性を有する。

フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平10-303731
 (32) 優先日 平成10年10月26日(1998. 10. 26)
 (33) 優先権主張国 日本(JP)

(31) 優先権主張番号 特願平10-349915
 (32) 優先日 平成10年12月9日(1998. 12. 9)
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (72) 発明者 菊井 文秋
 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号
 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
 Fターム(参考) 5E040 AA04 BC01 CA01 NN05

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.